

PCT/JP 2004/015352

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 3 日

REC'D 16 DEC 2004

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 2 6 2 5 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 2 6 2 5 3]

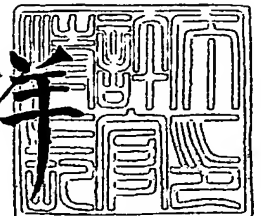
出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 0 6 1 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0003466
【提出日】 平成16年 8月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 松岡 洋史
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 佐々木 一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 武井 宏之
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

スルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位を有し、且つテトラヒドロフラン（THF）不溶分を有するポリエステル系樹脂（A）を水（B）の存在下で熔融混合して得られる、水（B）にトナー用樹脂微粒子（Z）が分散した分散系。

【請求項 2】

ポリエステル系樹脂（A）中のスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位の含有量が、ポリエステル系樹脂（A）を構成する全ての酸由来の構造単位及びアルコール由来の構造単位中、0.5モル％～8モル％であることを特徴とする請求項 1 記載の分散系。

【請求項 3】

ポリエステル系樹脂（A）が、ビニル系共重合体由来構造（C）を有するポリエステル樹脂（A1）であることを特徴とする請求項 1 記載の分散系。

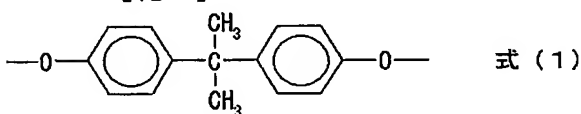
【請求項 4】

ビニル系共重合体由来構造（C）の含有量が、ポリエステル系樹脂（A1）中、0.5～10質量％であることを特徴とする請求項 3 記載の分散系。

【請求項 5】

ポリエステル系樹脂（A）が、下記式（1）で表されるビスフェノール A 由来の構造単位の含有量が、ポリエステルを構成する全ての酸由来の構造単位及びアルコール由来の構造単位中、0.5モル％以下であり、かつ、錫の含有量が 5 ppm 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂（A2）であることを特徴とする請求項 1 記載の分散系。

【化 1】



【請求項 6】

トナー用樹脂微粒子（Z）が、体積 50% 粒子径（D50）が $0.05 \mu\text{m} \leq D50 \leq 1 \mu\text{m}$ であり、且つ体積 10% 粒子径（D10）と体積 90% 粒子径（D90）との関係が $D90/D10 \leq 7$ であることを特徴とする請求項 1～5 いずれかに記載の分散系。

【請求項 7】

トナー用樹脂微粒子（Z）が、THF 不溶分 0.3～20 質量％及び THF 可溶分 80～99.7 質量％からなることを特徴とする請求項 1～6 いずれかに記載の分散系。

【請求項 8】

THF 不溶分が、多価イソシアネート由来の構造単位を含むことを特徴とする請求項 1～7 いずれかに記載の分散系。

【請求項 9】

THF 可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量 3000～10000 の範囲に少なくとも 1 つのピークを有することを特徴とする請求項 1～8 いずれかに記載の分散系。

【請求項 10】

トナー用樹脂微粒子（Z）中に含まれる上記式（1）で表されるビスフェノール A 由来の構造単位の含有量が、ポリエステル系樹脂（A）を構成する全ての酸由来の構造単位及びアルコール由来の構造単位中、0.5モル％以下であり、かつ、該樹脂微粒子（Z）中に含まれる錫の含有量が 5 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～9 いずれかに記載の分散系。

【請求項 11】

請求項 1～10 いずれかに記載の分散系中に含まれるトナー用樹脂微粒子（Z）を含有してなるトナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】トナー用樹脂微粒子が分散した分散系及び該樹脂微粒子を用いたトナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒形や粒形の揃ったトナー用樹脂微粒子が分散した分散系及び該トナー用樹脂微粒子を用いたトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に用いられる静電荷現像用トナーの主体である熱可塑性樹脂には、スチレン-アクリル系樹脂やポリエステル系樹脂やポリオール系樹脂等が主として用いられているが、耐オフセット性、高耐久性、低温定着性等のバランスからポリエステル系樹脂が用いられる傾向にある。

【0003】

静電荷現像用トナーの製造方法として、混練粉碎法が広く用いられている。この方法で得られる静電荷現像用トナーは粒度分布が広く粗粉や微粉が多くなるため画質低下やキャリア汚染が起りやすいという指摘があると同時に、粉碎法で小粒径かつ粒度分布の狭いトナーを製造すると製造エネルギーが多くなる場合がある。

【0004】

混練粉碎法に代わる静電荷現像用トナーの製造方法として、樹脂、着色剤、離型剤等を有機溶剤に溶解し、これを水中で機械的に分散懸濁後、有機溶剤を除去して固体化してトナーを得る溶液懸濁法がある（例えば、特許文献1参照）。この方法は有機溶剤を使用しているため、得られたトナー中に有機溶剤が残存してしまう場合があり、保存性や現像性の劣化が起りやすいという問題があり、更には環境への配慮から好ましくない。

【0005】

また、乳化重合により樹脂分散液を作製し、着色剤分散液、離型剤分散液等とを混合して凝集粒子を形成させた後、加熱融合してトナーを得る乳化重合凝集法がある（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この方法が適用できるのは、ラジカル重合可能なビニル重合体に限られると言う問題がある。

【0006】

さらに、ポリエステル樹脂を含むトナー用原料を熔融し、その熔融体を水性媒体中に乳化させることで樹脂微粒子を形成し、それを凝集、融着してトナーを得る方法も提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかし、この方法では、会合前の水分散体の粒径が大きい為、顔料等の部剤のトナー中の分散状態が悪化するという問題がある。

【0007】

近年ではカラー画像への高画質化の要求が高まり、高精細な画像を得ることを目的としてトナーの小粒径化傾向が顕著になってきている。また、カラー画像の高画質化への要求から定着性、耐オフセット性は言うまでもなく発色性や光沢性が重要となっている。更には環境への配慮からトナー中に溶剤が残存してしまうのは好ましくない。しかし、これらの要求を全て満たすトナーやトナーの製造方法はこれまで見出されていなかった。

【特許文献1】特開平11-52619号公報

【特許文献2】特開2003-122051号公報

【特許文献3】特開2002-351140号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は粒径や粒形が揃い、小粒径化にも対応でき、また樹脂設計の自由度が高いトナーを製造する為のトナー用樹脂微粒子が分散した分散系、および該トナー用樹脂微粒子を用いたトナーを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の様な課題を解決する為に鋭意検討した。その結果、ポリエステル系樹脂を水の存在下で熔融混合して形成するトナー用樹脂微粒子と該トナー用樹脂微粒子を用いたトナーが上記の課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、

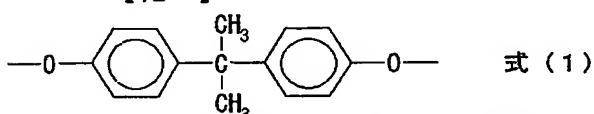
- (1) スルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位を有し、且つテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を有するポリエステル系樹脂 (A) を水 (B) の存在下で熔融混合して得られる、水 (B) にトナー用樹脂微粒子 (Z) が分散した分散系であり、
- (2) 上記の分散系中に含まれるトナー用樹脂微粒子 (Z) を含有してなるトナーである。

【発明の効果】

【0011】

本発明のトナー用樹脂微粒子 (Z) は小粒形で粒径が揃っており、トナーとした際の顔料やワックス等の部材の分散性が良好である。また、THF不溶成分を含有している為、トナーとした際、良好な定着性と耐オフセット性のバランスを有している。更に、スルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位を有することにより、優れた帯電性能を有する。更には、分散系を製造する際、有機溶剤を使用しないため、揮発性化合物を極めて少なくする事ができ、トナーとした際の熱定着時の臭気や保存性の悪化や感光体汚染等を抑える事ができる。更には、式 (1) で表されるビスフェノール A 構造や錫の含有量を極めて低減する事により、環境への負荷を抑える事が出来る。

【化1】



【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明において、重合と言う語に、共重合の意味が含まれることがあり、重合体と言う語に、共重合体の意味が含まれることがある。

【0014】

本発明に係るポリエステル樹脂 (A) は、スルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位を有し、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有する。ポリエステル樹脂 (A) がスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位を有することで、水の存在下で熔融混練するときにトナー用樹脂微粒子 (Z) の形成が促進され、更にトナーとした際の帯電性能が向上する。

【0015】

ポリエステル系樹脂 (A) は、少なくとも一種のジオールと少なくとも一種のジカルボン酸とを主成分として、重縮合反応により得られる。このとき、例えば架橋反応を生じさせることで、THF不溶分を含めることができる。更に、複数のポリエステル系樹脂を混合することにより、分子量や分子量分布を調節することも出来る。

【0016】

重縮合反応を行う際の温度は、一般に、150～300℃、好ましくは180℃～270℃、更に好ましくは200℃～250℃である。反応温度が150℃未満の場合は、反応時間が延び生産性が低下することがあり、300℃を超える場合は、樹脂の分解が起こることがある。

【0017】

重縮合反応において、触媒を添加すると反応の進行が速やかになり、好ましい。触媒としては、公知の重縮合反応用の触媒が使用できる。一例として、錫、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、アルミニウム等の元素を含有する触媒が挙げられる。錫を含有する触媒

としては、ジブチル錫オキサイド等が挙げられる。アンチモンを含有する触媒としては、三酸化アンチモン等が挙げられる。チタンを含有する触媒としては、チタンアルコキシド、チタンアシレート、チタンキレート等を使用することがさらに好ましく、特に好ましくは、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネートを使用することが好ましい。ゲルマニウム含有する触媒としては二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。

【0018】

また、触媒の添加量としては単量体100質量部当たり0.01質量部～1.00質量部であることが好ましい。上記の触媒は、単独で使用しても複数を使用しても良い。また、触媒は、重合開始時に添加しても、重合途中で添加しても良い。

【0019】

特に、後述するように環境負荷を低減するために、ポリエステル樹脂(A2)を製造するときには、錫やアンチモンを含有する触媒とは異なる触媒、特にチタンを含有する触媒を用いることが好ましい。チタンを含有する触媒としては、上述と同様な化合物が挙げられる。

【0020】

上記チタンを含有する触媒に相当するものの具体的商品名として、チタンアルコキシドとしては、オルガチックスTA-25(テトラノルマルブチルチタネート)、TA-30(テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート)、TA-70(テトラメチルチタネート)等、チタンアシレートとしては、オルガチックスTPHS(ポリヒドロキシチタンスステアレート)等、チタンキレートとしては、オルガチックスTC-401(チタンテトラアセチルアセトナート)、TC-200(チタンオクチレングリコレート)、TC-750(チタンエチルアセトアセテート)、TC-310(チタンラクテート)、TC-400(チタントリエタノールアミネート)等(いずれも松本製薬工業株式会社製)、を例示することができるが、これに限定されるものではない。ポリエステル系樹脂(A2)中の錫の含有量は5ppm以下、好ましくは1ppm以下、より好ましくは0ppmである事が環境負荷低減の観点から好ましい。

【0021】

ポリエステル系樹脂(A)の原料として使用されるジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。これらの中でもビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールが好ましい。更に好ましくは、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、トリエチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールである。

【0022】

またポリエステル系樹脂(A)の原料として使用されるジカルボン酸としては、脂肪族飽和ジカルボン酸類、脂肪族不飽和ジカルボン酸類、芳香族ジカルボン酸類、前記の各種ジカルボン酸の無水物や炭素数1～6の低級アルキルエステルなどが挙げられる。脂肪族飽和ジカルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられる。脂肪族不飽和ジカルボン酸類としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などが挙げられる。芳香族ジカルボン酸類としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタル酸などが挙げられる。前記の各種ジカルボン酸の無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸などが挙げられる。前記の各種ジカルボン酸の炭素数1～6の低級アルキルエステルとしては、コハク酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フタル酸ジヘキシルエステルなどが挙げられる。

【0023】

これらの中でもアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、更にはテレフタル酸、イソフタル酸が好ましく用いられる。

【0024】

ポリエステル系樹脂(A)の原料として使用されるスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する単量体としては、スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸、5-(スルホプロポキシ)イソフタル酸、スルホプロピルマロン酸、スルホコハク酸、2-スルホ安息香酸、3-スルホ安息香酸、5-スルホサリチル酸及びこれらカルボン酸のメチルエステル類、またこれらスルホン酸のLi、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の金属塩類やアンモニウム塩類等のスルホン酸基含有単量体を使用することができる。

【0025】

また、2,3-エポキシ-1-プロパノール、3,4-エポキシ-1-ブタノール等のグリシジルアルコール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル等の2官能エポキシ、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等の3官能以上のエポキシ等と酸性亜硫酸塩とを20~200℃で必要によりアミン、イミダゾール触媒存在下で反応させる事により得られる水酸基を少なくとも1つ以上含むスルホン酸基含有多官能性単量体も使用することが出来る。

【0026】

これら中でも5-スルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルが好適に用いられる。

【0027】

スルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する単量体の使用量は、ポリエステル系樹脂(A)を構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計100モル部当たり0.5モル部~8.0モル部である事が好ましく、0.5モル部~4.0モル部であることがより好ましい。この使用量は、ポリエステル樹脂(A)が、ビニル系共重合体由来構造(C)を有するポリエステル樹脂(A1)である場合も同様である。スルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する単量体の使用量が上記の範囲内にあることは、水の存在下で熔融混合する場合、懸濁液中の樹脂微粒子の体積50%粒径が1.00μm以下となり、かつトナーの保存性が良好となるため好ましい。

【0028】

更に、ポリエステル系樹脂(A)の原料として、必要によりグリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ソルビット、ソルビタンなどの3価以上の多価アルコールや、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸ならびにその酸無水物を用いることもできる。また、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの直鎖構造、分岐構造、不飽和構造を有する脂肪族モノカルボン酸や安息香酸、ナフタレンカルボン酸などの芳香族モノカルボン酸を使用することができる。また、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族モノアルコールを使用することもできる。これらの化合物を用いることにより、ポリエステル系樹脂(A)の分子量、T_gの調節の他、分岐構造の付与などを行うことが出来る。これらの中でもグリセリン、トリメチロールプロパン、ステアリン酸、トリメリット酸、安息香酸が好ましく、更にはトリメチロールプロパン、ステアリン酸、安息香酸が好ましく用いられる。特に、後述する多価イソシアネート等で高分子量化や架橋(以後、ウレタン伸長と記載することがある。)したポリエステル樹脂を得る際には、ポリエステル系樹脂(A)の原料として、前記した3価以上の多価アルコールを1種以上使用することが、効率的に高分子量化させる上で好ましい。

【0029】

3 価以上の多価アルコールの使用量は、ポリエステル系樹脂 (A) の原料である全アルコール成分 (ジオールと 3 価以上の多価アルコールの合計量) 中の 0.25~25 モル% の範囲が好ましく、更には 0.5~20 モル% の範囲がより好ましい。3 価以上の多価アルコールの使用量が 0.25 モル% 未満の場合には、後述する多価イソシアネートでポリエステル系樹脂 (A) をウレタン伸長する際に、一般的に高分子量化し難く、トナーの耐オフセット性や耐久性が不足することがあり、また 25 モル% を超えるとポリエステル系樹脂 (A) を製造する際にゲル化しやすくなり、重縮合反応を実施し難くなる問題が生じることがある。

【0030】

ポリエステル系樹脂 (A2) を製造する際は、多価アルコールとして、式 (1) で表されるビスフェノール A 由来構造を有する化合物、具体的には、ビスフェノール A、ビスフェノール A-2 プロピレンオキシド付加物、ビスフェノール A-3 プロピレンオキシド付加物、ビスフェノール A-ポリプロピレンオキシド付加物、ビスフェノール A-2 エチレンオキシド付加物、ビスフェノール A-3 エチレンオキシド付加物、ビスフェノール A-ポリエチレンオキシド付加物を多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計を 100 モル部として、好ましくは 0.5 モル部以下で用いられ、環境負荷の低減と言う観点から、より好ましくは 0 モル部の量で用いられる。

【0031】

ポリエステル系樹脂 (A) の水酸基価の下限は、5 KOHmg/g であることが好ましい。一方上限は、100 KOHmg/g であることが好ましく、更には 80 KOHmg/g であることが好ましい。なお、本発明において水酸基価は樹脂 1 g 中の水酸基をエステル化するのに必要な酸無水物を中和する為に必要な水酸化カリウムの mg 数を言う。水酸基価が 5 KOHmg/g 未満の場合、後述する多価イソシアネートでウレタン伸長する際に一般的に反応性が低く高分子化し難いため、トナーの耐オフセット性が不充分となる場合がある。水酸基価が 100 KOHmg/g を超えた場合、多価イソシアネートでウレタン伸長する際にゲル分が多くなり過ぎ、トナーの定着性が不十分となる場合がある。

【0032】

また、ポリエステル系樹脂 (A) の THF 可溶分の数平均分子量 (M_n) は、1000~50000 が好ましい。より好ましくは 1000~20000 であり、更に好ましくは 1500~8000 である。数平均分子量が 1000 未満の場合、トナーの耐オフセット性や耐久性の面で好ましくない場合があり、50000 を超えた場合はトナーの定着性の面で好ましくない場合がある。

【0033】

また、ポリエステル系樹脂 (A) の THF 可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、分子量 3000~10000 の範囲に少なくとも 1 つのピークを有することは、定着が良好となり、且つ、トナーとした際の光沢性に優れるため好ましい。

【0034】

また、ポリエステル系樹脂 (A) のガラス転移温度 (T_g) は、30℃~80℃が好ましい。更に好ましくは 40~70℃である。30℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性 (保存性) が悪化する場合があり、80℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する場合がある。

【0035】

また、ポリエステル系樹脂 (A) の酸価の好ましい上限は 100 KOHmg/g、より好ましくは 80 KOHmg/g である。一方、下限値に特に制限はないが、より好ましくは 1 KOHmg/g である。100 KOHmg/g を超える場合、トナーの帯電安定性が低下する場合がある。尚、本発明において、酸価とは樹脂 1 g を中和する為に必要な水酸化カリウムの mg 数を言う。

【0036】

本発明においてポリエステル系樹脂 (A) は 2 種類以上を併用しても良い。この場合、

それぞれの酸価や水酸基価等の特性が上記の範囲外であっても、全体のポリエステル系樹脂 (A) として上記の範囲に入っていることが好ましい。

【0037】

本発明のポリエステル系樹脂 (A) の THF 不溶分には、多価イソシアネート由来の構造単位を含むことが好ましい。この構造単位は、例えばポリエステル樹脂 (a) の水酸基と多価イソシアネート (b) との反応により得られる。この反応では、ポリエステル樹脂 (a) と多価イソシアネート (b) とを、ポリエステル樹脂 (a) の水酸基 1 モル部に対して、多価イソシアネート (b) のイソシアネート基 0.1~2.5 モル部で用いることが好ましい。更には、ポリエステル樹脂 (a) の水酸基 1 モル部に対して、多価イソシアネート (b) のイソシアネート基 0.2~2.0 モル部で用いることが好ましい。多価イソシアネート (b) の量が少ないと、トナーが十分な耐オフセット性を示さない場合があり、多価イソシアネート (b) の量が多いと、反応後の樹脂中に未反応の多価イソシアネートが残存し、安定性が問題となる場合がある。

【0038】

本発明での多価イソシアネート (b) とは、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物である。1 分子中に 2 個のイソシアネート基を含有するジイソシアネート化合物としては、脂環族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、アラルキル系ジイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、テトラメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。脂環族ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ノルボルナンジイソシアネート (NBDI)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) などが挙げられる。アラルキル系ジイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネート (XDI) などが挙げられる。

【0039】

また、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート (ポリメリック MDI) などの 1 分子中に 3 個以上のイソシアネート基を含有する多価イソシアネートも用いることが出来る。更に、前記の各種多価イソシアネート類をビウレット変性、アロファネート変性、イソシアヌレート変性、ウレタン変性などの種々の変性を行った変性多価イソシアネート類も使用することが可能である。中でも芳香族ジイソシアネートは反応性に富み、また安価であるので、最も好適に使用し得る多価イソシアネートの 1 つである。

【0040】

ポリエステル系樹脂 (a) と多価イソシアネート (b) とを反応させる方法の好適な例としては、例えばポリエステル系樹脂 (a) を二軸混練機に供給して混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物に多価イソシアネート (b) を注入して熔融混練する方法を挙げることが出来る。上記の方法以外での反応器としては単軸押出機、スタティックミキサーや、通常の攪拌機付きの反応器も用いることができる。

【0041】

上記の反応温度の好ましい範囲は、100~200℃、更に好ましくは 140℃~190℃である。100℃以下の場合、ウレタン伸長が不十分となり耐オフセット性が悪化する場合があり、200℃以上の場合、樹脂が熱により分解する場合がある。

【0042】

また、ポリエステル系樹脂 (a) のウレタン伸長は、着色剤、帯電調整剤、離型剤等から選ばれる部材の存在下に行っても良い。また、スチレン-アクリル系結着樹脂やポリオール系結着樹脂等の他の樹脂をその特性を損なわない範囲で含有せしめることも出来る。

【0043】

本発明のポリエステル系樹脂 (A1) は、ビニル系共重合体由来構造 (C) を含む。本発明においてビニル系共重合体由来構造 (C) は、対応するビニル系共重合体 (c) に由来する部位である。ビニル系共重合体由来構造 (C) の含有量は、ポリエステル樹脂 (A

1) 中、0.5～10質量%、更には0.5～6質量%である事が好ましい。ビニル系共重合体由来構造(C)の含有量が、上記範囲であることは、小粒径且つ粒度分布の狭いトナー用樹脂微粒子を得やすくなると同時にトナーとした際の離型剤成分の分散性が良好になる点で好ましい。ポリエステル系樹脂(A1)の製造方法としては、ポリエステル系樹脂(a)とビニル系共重合体(c)の熔融混合物をウレタン伸長する方法、ポリエステル系樹脂(a)のみをウレタン伸長した後、ビニル系共重合体(c)を添加して再熔融混練する方法が挙げられる。また、ウレタン伸長したポリエステル系樹脂(a)とビニル系共重合体(c)をそれぞれ粉碎し粉体混合する方法も、混合した樹脂を水(B)の存在下で混練するときに一部が反応し、ポリエステル系樹脂(A1)が得られる方法である。これらの中でも、ビニル系共重合体(c)のポリエステル系樹脂(a)への分散性を考慮するとポリエステル系樹脂(a)とビニル系共重合体(c)の熔融混合物をウレタン伸長する方法が好ましい。

【0044】

本発明のビニル系共重合体(c)は、少なくとも1種のビニル単量体を重合する事によって得られる。

【0045】

重合方法としては溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合など公知の方法が採用できるが、有機溶剤中で溶液重合し脱溶剤する方法がその簡便さから好適に用いられる。溶液重合では溶剤としてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、キュメン等の芳香族炭化水素の中から単独若しくは組み合わせて使用するが、他の溶剤を選んで分子量の調節を行うことも可能である。

【0046】

重合開始剤としては通常、ラジカル重合開始剤として使用可能なものはすべて使用することができ、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサノールカーボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-プロパン)などのアゾ系開始剤；メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2-2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類；ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジークミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類；イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドなどのスルフォニルパーオキシド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、クミルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステル類等が例示できるが、それらは単独でまたは2種以上混合して使用する。その種類、

量は反応温度、単量体濃度等により適宜選んで使用できる。その使用量は、通常仕込単量体 100 重量部当たり 0.01~10 重量部である。

【0047】

本発明のビニル系共重合体 (c) の原料であるビニル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸エトキシシル、アクリル酸ブトキシシル、アクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等のアクリル酸エステル類；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等のメタアクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン等の芳香族ビニル単量体；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等の不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換アクリルアミド、N置換メタクリルアミド等の含窒素ビニル単量体；ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタアクリレート等のジビニル化合物；ブタジエン、クロロプレン、ネオプレン、イソプレン等の共役ジオレフィン系不飽和単量体、アクリル酸グリシジル、アクリル酸 β -メチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 β -メチルグリシジル等のグリシジル基含有ビニル単量体等であり、これらのビニル単量体の少なくとも1種または2種以上混合して用いられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、グリシジル基含有単量体である。

【0048】

本発明におけるビニル系共重合体 (c) の数平均分子量は 1000~30000、更には 3000~25000 が好ましい。数平均分子量が 1000 未満の場合、トナーの保存性が悪化する場合があり、30000 を超えるとポリエステル系樹脂への分散性が悪化する事がある。

【0049】

また、ビニル系共重合体 (c) は原料の全ビニル単量体合計 100 モル部当たり、0.3~13 モル部の範囲でグリシジル基含有単量体を含んでいることが好ましく、更には 0.6~11 モル部の範囲であることがビニル系共重合体のポリエステル系樹脂中への分散性の観点から好ましい。

【0050】

本発明のポリエステル系樹脂 (A) は THF 不溶成分を 0.3~20 質量%含む事が好ましく、より好ましくは 0.5~10 質量%である。THF 不溶成分が 0.3 質量%未満の場合、耐オフセット性が不十分となる場合があり、20 質量%を超えると定着性が悪化する場合がある。THF 不溶成分は主にウレタン伸長の際にポリエステル系樹脂 (a) の水酸基と多価イソシアネート (b) との反応により形成されるため、ウレタン伸長したポリエステル系樹脂 (A) が好ましい。

【0051】

THF 不溶成分の量及び構造の分析は、トナー用樹脂微粒子が分散した分散系を 150℃で2時間乾燥した後、冷却固化した微粒子 (Z) を用いて行う。

【0052】

本発明のトナーバインダー樹脂の構造は、赤外線分光法 (IR)、紫外線分光法、核磁

気共鳴分光法 (NMR)、液体クロマトグラフィー (LC)、質量分析法 (MS) 等の公知の分析法や、樹脂の加水分解、蒸留などの方法と組み合わせることによって分析することができる。THF 不溶成分は溶媒に溶け難いため、測定方法がやや制限されるが、THF 不溶成分を徹底的に加水分解した後、蒸留や LC による分離と IR、NMR、LC、MS の他、ガスクロマトグラフィー (GC) 等の分析法を組み合わせ、その構造を特定することが出来る。

【0053】

本発明のトナー用樹脂微粒子を含む分散系は、本発明のポリエステル系樹脂 (A) を水 (B) の存在下で熔融混合する事により得られる。本発明において分散系とは、分散媒に分散質が分散している系をいい、水が分散媒、樹脂微粒子が分散質に相当する。熔融混合の方法に特に制限はないが、1~5 mm の間隙を通過させながら混練する方法が効率的に混合することが出来、分散系を形成するのに好適である。より具体的な混合方法としては、押出機、特に 2 軸押出機で熔融混練する方法が挙げられる。更には、ベント部に注水口を設けた 2 軸押出し機を用いて熔融混練中のポリエステル系樹脂 (A) に水 (B) を添加して分散系を形成する方法が好ましい。

【0054】

押出機による製造は連続的な製造が可能な点でも好ましく用いることが出来る。上記工程における押出機は従来公知のものであれば制限はないが、単軸または多軸スクリュウを有する押出機またはこれらを組み合わせて使用できるが、特に 2 軸押出機が好適に用いられる。熔融混練を行う場合、80℃~180℃で行うのが混練効率の点から好ましい。80℃未満で熔融混練を行うと十分に混練出来ずに分散系が得られないことがあり、180℃を超えるとポリエステル樹脂が加水分解する可能性があり、更には単量体が発生する可能性もあるため好ましくない。更には、ポリエステル樹脂の加水分解を抑制する事を鑑みると、混練温度の上限は 170℃がより好ましく、更には 155℃であることが好ましい。

【0055】

本発明の分散系が 2 軸押出機にて製造される場合、同押出機の出口に単軸押出機を設置し、懸濁液を単軸押出機に通過させて 100℃以下に冷却する事が好ましい。

【0056】

本発明において、水 (B) を供給する際、ポリエステル系樹脂 (A) と水 (B) の全量中、水 (B) が 5~50 質量%であることが好ましく、更には 10~30 質量%であることがより好ましい。水が 5 質量%より少ない場合または 50 質量%より多い場合、トナー用樹脂微粒子水分散系の体積 10% 粒子径 (D10) と体積 90% 粒子径 (D90) が $D90/D10 > 7$ となる場合や体積 50% 粒子径 (D50) が 1 μm を超える場合があるため好ましくない。

【0057】

本発明における水 (B) はイオン交換水が好適に用いられるが、塩基性水溶液を用いても良い。塩基性水溶液としては、水中で塩基として作用する以下の物質、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物等の水溶液が挙げられる。更に具体的には酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等の水溶液を挙げることができる。これらの濃度は、好ましくは 1 N 以下であり、更に好ましくは 0.5 N 以下である。

【0058】

本発明のトナー用樹脂微粒子 (Z) の好ましい粒径範囲は体積 50% 粒径 (D50) が 0.05 μm~1 μm、特に好ましくは 0.10 μm~0.70 μm であり、体積 10% 粒子径 (D10) と体積 90% 粒子径 (D90) が $D90/D10 \leq 7$ の関係を満たす事が好ましく、更には $D90/D10 \leq 4.5$ である事がより好ましい。トナー用樹脂微粒子 (Z) の D50 が 1 μm を超えると、トナーの粒度分布が広がる場合や、トナー中の

着色剤、離型剤、帯電調整剤等の部材の分散が悪化する場合があるため好ましくない。また、D90/D10が7を超えるとトナーの粒度分布が広がる場合や、トナー中の着色剤、離型剤、帯電調整剤等の部材の分散が悪化する場合があるため好ましくない。

【0059】

本発明のトナー用樹脂微粒子(Z)のTHF不溶成分の含有量は、上述のポリエステル系樹脂(A)と同様であることが好ましい。また、トナー用樹脂微粒子(Z)のTHF不溶分は、多価イソシアネート由来構造を有していることが好ましい。トナー用樹脂微粒子(Z)のTHF不溶成分はポリエステル系樹脂(A)の測定と同様な方法で行える。

【0060】

本発明のトナー用樹脂微粒子(Z)のTHF可溶成分をゲルパーミエーションクロマトグラフィーで評価した際、分子量3000~10000に少なくとも1つのピークを有していることが好ましい。より好ましくは4000~8500である。分子量3000未満にピークを有すると保存性や耐久性が悪化する場合があり、分子量10000を超えると定着性が悪化する場合がある。

【0061】

本発明のトナー用樹脂微粒子(Z)のガラス転移温度(T_g)は、40℃~80℃が好ましい。更に好ましくは45~70℃である。40℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性(保存性)が悪化する場合があり、80℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する場合がある。

【0062】

本発明においてポリエステル系樹脂(A)としてポリエステル樹脂(A1)を用いた場合、得られるトナー用樹脂微粒子(Z)はビニル系共重合体由来構造(C)を含んでいる。ビニル系共重合体由来構造(C)の存在の有無は、例えば、トナー用樹脂微粒子(Z)を150℃で2時間乾燥した後、IRや熱分解ガスクロマトグラフ質量分析(熱分解GC-MS)などの公知の方法による構造解析を行うことによって確かめることができる。

【0063】

本発明では、その製造工程で有機溶媒を用いなくても小粒径且つ粒度分布の狭い樹脂微粒子を得ることが出来るので、実質的に有機溶媒を含まない樹脂微粒子を容易に得ることが出来る。

【0064】

本発明において実質的に有機溶媒を含まないとは、樹脂微粒子中の有機溶媒の含有率が100ppm以下を意味し、有機溶媒の含有量は、より好ましくは40ppm以下、更に好ましくは20ppm以下である。上記の有機溶媒とは、具体的には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶剤、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤、メチレンジクロライド、四塩化炭素などのハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテートなどのエステル系またはエステルエーテル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤などである。

【0065】

以下、本発明のトナー用樹脂微粒子を用いたトナーについて詳述する。

【0066】

本発明のトナー用樹脂微粒子(Z)を用いてトナーを製造するには、トナー用樹脂微粒子(Z)の会合体を形成し、その会合体を熱融着する方法が好適に用いられる。

【0067】

トナー用樹脂微粒子(Z)の会合体を形成する方法は、従来公知の会合体形成方法を制限無く用いることが出来る。好ましい方法としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属やアルミニウムの水溶性の塩を水に溶解したものを凝集剤

として添加し会合体を形成させる方法がある。また、凝集剤としてイオン性界面活性剤を添加して会合体を形成させる方法も用いる事が出来る。上記の界面活性剤としてはアルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0068】

本発明のトナーを得るための製造方法における会合体形成においては、本発明のトナー用樹脂微粒子が分散した分散系の他に、離型剤が分散した分散系及び／又は着色剤が分散した分散系及び／又は磁性粉が分散した分散系等を併用することもできる。この場合も上記の様な会合体形成方法を適用することが出来る。他の会合体形成方法としては、トナー用樹脂微粒子が分散した分散系、離型剤が分散した分散系及び／又は着色剤が分散した分散系及び／又は磁性粉が分散した分散系のうち少なくとも一種の分散系を他と逆の帯電状態とし、これらを混合することにより会合体を形成する方法もある。また、上記の会合体形成法を併用することも可能である。

【0069】

本発明において、上記会合体を形成する際、トナー表面構造制御を目的として多段階で会合体を形成させても良い。例えば、トナー用樹脂微粒子と、離型剤及び着色剤の会合体を形成させた後、離型剤や着色剤がトナー表面に露出することを防ぐために、本発明のトナー用樹脂微粒子が分散した分散系やその他公知の結着樹脂あるいは結着樹脂と乳化助剤から構成される分散系を添加し会合体表面に付着させることも可能である。この際、スチレン-アクリル系結着樹脂やポリオール系結着樹脂等、公知の結着樹脂が分散した分散系を後添加して会合体表面に付着させ表面制御することも可能である。

【0070】

上記の会合体は、熱融着して粒子としての安定性を高めることが好ましい。上記の熱融着は、会合体を構成する樹脂のガラス転移温度または融点以上、且つ、該樹脂の熱分解温度以下で行い、目的のトナー形状に応じて30分以上10時間以下で行うことが好ましい。具体的には、40℃以上180℃以下が好ましく、更には50℃以上140℃以下が好ましい。この熱融着は公知の加熱装置・器具で行うことができる。

【0071】

本発明のトナーの製造方法において、離型剤としては、融点が70～155℃の従来知られている離型剤を好ましく用いることが出来る。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン類の低分子量体、加熱により軟化点を有するシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類やセラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、密蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックス、フィッシュアトロプシュワックス及びこれらの変性物等を使用することができる。これらの離型剤は水中にイオン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質と共に分散し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理することにより粒径1μm以下の離型剤が分散した分散系が得られる。

【0072】

本発明のトナーの製造方法において、着色剤としては、従来知られている染料及び顔料を使用することができる。具体的には例えばカーボンブラック、マグネタイト、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー、オイルブラック、アゾオイルブラックの他、より具体的な例としてニグロシン染料(C. I. No. 50415), アニンブルー(C. I. No. 50405), チャコールブルー(C. I. No. azoec Blue 3), クロームイエロー(C. I. No. 14090), ウルトラマリンブルー(C. I. No. 77103), デュボンオイルレッド(C. I. No. 26105), オリエントオイルレッド#330(C. I. No. 60505), キノリンイエロー(C. I. No. 47005), メチレンブルークロライド(C. I. No

52015), フタロシアニンブルー (C. I. No. 74160), マラカイトグリーンオキサレート (C. I. No. 42000), ランプブラック (C. I. No. 77266), ローズベンガル (C. I. No. 45435) 等を挙げることができる。本発明において着色剤の存在下で重合性単量体を重合せしめて表面処理した着色剤も使用することができる。着色剤水分散体は着色剤とイオン性界面活性剤や非イオン性界面活性剤と混合し公知の方法で水に分散させることによって得られる。

【0073】

本発明のトナーの製造方法において、帯電調整剤としては、従来公知の物を使用することが出来る、具体的には、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、アミン系或いはイミン系化合物、サリチル酸、アルキルサリチル酸の金属化合物や含金属アゾ染料をはじめとする公知の帯電調整剤を適宜選択して使用することができる。ただし、イオン強度や廃水汚染の観点から水に溶解しにくいものが好ましい。

【0074】

本発明のトナーの製造方法において、磁性粉としては、例えばフェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、またはこれら金属を含む化合物が挙げられる。

【0075】

本発明のトナーの会合体形成におけるトナー用部材の配合比率は、本発明のトナー用樹脂微粒子 (Z) と着色剤と帯電調整剤と離型剤の合計を100質量%とすると、本発明のトナー用樹脂微粒子 (Z) は、50~99質量%、より好ましくは60~95質量%であり、着色剤は1質量%以上25質量%以下であることが好ましく、更には15質量%を上限值とすることが透明性の観点から好ましく、また、帯電調整剤は通常、0質量%以上10質量%以下で含有させることが好ましく、また、離型剤は、20質量%以下が好ましく、更には15質量%以下であることが好ましい。離型剤が20質量%を超える場合、トナーの保存性が悪化する場合がある。また、本発明において着色剤、帯電調整剤、離型剤以外の他の成分、例えば磁性粉等を本発明の効果を損なわない範囲で配合することもできる。

【0076】

本発明において、着色剤、離型剤、帯電調整剤はトナーへの分散性を向上させる事を目的として、本発明のトナー用樹脂微粒子 (Z) を製造する際に添加しておいても良い。添加量は会合体形成におけるトナー用部材の配合比率と同じである。

【0077】

上記の様に、トナー用樹脂微粒子 (Z) の形成、会合体の形成、熱融着工程、更には適宜洗浄、乾燥等を行って得られた粒子は、トナーとして好適に用いることが出来る。なお、得られた静電荷現像用トナーの表面に対して該表面処理剤を添加することによって、トナーとキャリア、あるいはトナー相互の間に該表面処理剤が存在することになり、現像剤の粉体流動性が向上され、かつさらに現像剤の寿命をも向上させることが出来る。具体的な表面処理剤の例としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、ポリテトラフロロエチレン、ポリビニリデンクロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン超微粒子、シリコンといった微粉末を挙げることが出来、商品名としては、AEROSIL 130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、R972、R972V、R972CF、R974、R976、RX200、R200、R202、R805、R812、R812S、TT600、MOX80、MOX170、COK84、酸化チタンT805、酸化チタンP25 (以上、日本アエロジル社、およびテグザ社製)、CAB-O-SIL L90、LM130、LM150、M5、PTG、MS55、H5、HS5、LM150D、M7D、MS75D、TS720、TS610、TS530 (以上、CABOT社製) などであり、特に該表面処理剤の表面積としては、BET法による窒素吸着によった比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良い。かかる該表面処理剤の添加量は、トナー100質量部に対して0.1~20質量部で使用することが好適である。

【0078】

前記のトナーは特に静電荷現像用トナーとして好適に用いられる。本発明のトナーの粒径は、体積50%粒径(D50)が $2\sim 9\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3\sim 8\mu\text{m}$ がより好ましい。D50が $2\mu\text{m}$ より小さい場合、帯電性が不十分となりやすく現像性が低下する場合があります、D50が $9\mu\text{m}$ を超えると画像の解像性が低下する場合があります。

【0079】

本発明の製造方法で得られるトナーやトナー用樹脂微粒子は、有機溶媒などの揮発成分の含有量を極めて低くすることが出来るので、保存性(耐ブロッキング性)、現像安定性に優れたトナーやトナー用微粒子を容易に得ることが出来る。すなわち、トナー中に有機溶剤が残存している場合、徐々に有機溶剤が揮散してゆく時にトナー粒子内部の低分子量成分や低融点ワックス等の無極性成分がトナー粒子表面に搬送されることによるとと思われるトナーの保存性や現像性の劣化が起こりやすくなるが、本発明のトナーは、実質的に有機溶媒を含有しないためこのような現象が起きにくい。

【0080】

また、本発明の製造方法は、会合後の熱融着の時間、温度等の諸条件を変えることにより、表面形態が凹凸状であるトナーや、真球形状とはやや異なるトナーを作製することが出来る等、トナーの形状制御の自由度も広い。そのため、クリーニング性の優れたトナーを製造することが出来る。

【0081】

本発明により得られるトナーは種々の定着方法、例えば所謂オイルレスおよびオイル塗布ヒートロール法、フラツシュ法、オープン法、圧力定着法などに用いることができる。更に、本発明のトナーは、種々のクリーニング方法、例えば、所謂フアーブラシ法、ブレード法などに用いることができるが、クリーニング工程を省略した画像形成方法でも使用できる。

【実施例】

【0082】

以下に実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。また、各表中のデータの測定法及び判定法は次の通りである。

【0083】

(酸価)

本発明において、酸価の測定は、中和滴定法により求めた。試料5gをキシレン/ジメチルホルムアミド=1/1(質量比)の混合溶剤50ccに溶解させ、指示薬としてフェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加えた後、1/10規定KOH水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から酸価(KOHmg/g)を算出した。

【0084】

(水酸基価)

本発明において、水酸基価の測定は、下記の酸無水物による逆滴定により行った。樹脂2gに、別途調製したフタル化試薬(ピリジン500ml/フタル酸70g/イミダゾール10gの割合で調製)5mlを加え、溶解させた後、100℃で1時間静置させる。その後、該樹脂溶液に水1ml、テトラヒドロフラン70ml、フェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加え、0.4規定NaOH水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から水酸基価(KOHmg/g)を算出した。

【0085】

(金属定量分析)

本発明において、樹脂中の金属定量分析は、高周波プラズマ発光分析装置SPS1200A(セイコー電子工業社製)によって測定した。

【0086】

(ビスフェノールA由来の構造単位の含有量分析)

本発明において、樹脂中のビスフェノール A 由来の構造単位の含有量は、樹脂を加水分解し、NMR 測定することで求めた。

【0087】

(THF 不溶成分量)

本発明において、THF 不溶成分量は、以下のようにして求めた。約 2.5 g の樹脂と約 47.5 g の THF を用いて約 5 質量%の溶液を調製する(以下、上記溶液の濃度を"RC"と表す。RC は、上記の樹脂質量と THF 質量の精秤値から求められる値である)。次に上記の溶液を $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で 12 時間攪拌し、可溶成分を完全に溶解させる。次いで得られた溶液を 16 時間静置する。不溶部と上澄みとが分離した後、上澄み液を濃度分析のために分析する(以下、上澄み液の濃度を"SC"と表す。この値は上澄み液約 5 g を採取した精秤値と、 150°C で 1 時間乾燥してテトラヒドロフラン (THF) を除去し、残った樹脂の質量の測定値から計算される)。

【0088】

THF 不溶成分の値は、RC 値と SC 値とから下記の式によって求められる。

【0089】

$$\text{THF 不溶成分比率} = [(RC - SC) / RC] \times 100 \quad (\%)$$

次に、該溶液から上澄み液をデカンテーションによって除き、残査を THF で数回洗浄する。その残査を減圧下、 40°C で乾燥して THF 不溶成分が得られる。トナー用樹脂微粒子を測定する場合は、トナー用樹脂微粒子水分散系を 150°C で 2 時間乾燥した後、冷却固化した物を用いて測定した。

【0090】

本発明において THF 不溶分中の多価イソシアネート由来構造及びトナー用樹脂微粒子中のビニル共重合体の存在は IR 測定により確認した。

【0091】

(分子量)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて求めた数平均分子量 (M_n) である。測定は、市販の単分散標準ポリスチレンを標準とし、以下の条件で行った。

【0092】

検出器 ; SHODEX RI-71S(昭和電工製屈折率計)

移動相 ; テトラヒドロフラン

カラム ; 昭和電工製 KF-G 1 本、KF-807L 3 本、KF800D 1 本を直列に接続した。

流速 ; $1.0 \text{ ml} / \text{分}$

試料 ; 0.25% THF 溶液

なお、測定の信憑性は上記の測定条件で行った NBS706 ポリスチレン試料 ($M_w=288,000$, $M_n=137,000$, $M_w/M_n=2.11$) の M_w/M_n が、 2.11 ± 0.10 となることにより確認した。

【0093】

(トナー用樹脂微粒子の粒径)

体積 50% 平均粒径 (D_{50})、体積 10% 粒径 (D_{10}) 及び体積 90% 粒径 (D_{90}) をマイクロトラック HRA (マイクロトラック社製) にて測定した。

【0094】

(トナー粒径)

トナーの体積 50% 粒径はコールターカウンターにて測定した。

【0095】

(定着性)

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ローラーの定着速度は 210 mm/sec とし、熱ローラーの温度を 5°C ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム (トンボ鉛筆社製) により、 0.5 Kg f の荷重をかけ、10 回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が 60% 以上となった最低の定着温度をもって最低定着

温度とした。なお、ここに用いた熱ローラ定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧（温度 22℃，相対湿度 55%）とした。

- 1 ; 最低定着温度 \leq 170℃
- 2 ; 170℃ < 最低定着温度 \leq 190℃
- 3 ; 190℃ < 最低定着温度

【0096】

（耐オフセット性）

上記最低定着温度の測定に準じて行った。すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラ定着装置により定着処理を行った。次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラ定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察した。前記熱ローラ定着装置の熱ローラの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、上記複写機の雰囲気は、温度 22℃，相対湿度 55%とした。

- 1 ; 240℃ \leq オフセット発生温度
- 2 ; 220℃ \leq オフセット発生温度 < 240℃
- 3 ; オフセット発生温度 < 220℃

【0097】

（クリーニング性）

上記複写機にて 22℃、相対湿度 55%で 5000 枚の連続複写を行った後の、感光体の汚染性を目視評価した。

- 1 ; 全く汚れていない。
- 2 ; 僅かに汚れている。
- 3 ; かなり汚れている。

【0098】

（保存性）

温度 45℃、相対湿度 60%の環境条件下にトナーを 24 時間放置後、150 メッシュのふるいに 5 g のせ、パウダーテスター（細川粉体工学研究所）の加減抵抗機を目盛りを 3 にして、1 分間振動を加える。振動後の 150 メッシュのふるいの上に残った質量を測定し、残存質量比を求めた。

- 1 ; 25% より小さい
- 2 ; 25% 以上 40% 以下
- 3 ; 40% より大きい

【0099】

（帯電性能）

22℃、相対湿度 55%に 48 時間放置したトナー 1 g とパウダーテック社製キャリア鉄粉（F-150）4.9 g をターブラーシェイカーミキサーで 30 分混合攪拌させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ帯電測定装置により測定した。

- 1 ; $22 \mu\text{C/g} \leq$ 帯電量
- 2 ; 帯電量 < $22 \mu\text{C/g}$

【0100】

（樹脂の製造方法）

樹脂（a1-1）；

5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、商品名アクトコール KB300（三井武田ケミカル株式会社製ビスフェノール A 誘導体）12.8 モル部、エチレングリコール（EG）30.0 モル部、トリメチロールプロパン（TMP）2.3 モル部、テレフタル酸（TPA）43.5 モル部、安息香酸（BenzA）11.5 モル部の比率で仕込み、ジブチル錫オキシサイドをモノマー総質量に対して 0.3 質量% 添加し、フラスコ内に窒素を導入しながら 180～240℃で脱水縮重合し樹脂（a1-1）を得た。該樹脂の Tg は 53℃、水酸基価は 4.3 KOHmg/g、酸価は 22.3 KOHmg/g、数平均分子量は 1500、重量平均分

子量は5900、ピーク分子量5300であった。

【0101】

樹脂(a1-2)；

KB300を13.2モル部、EGを30.8モル部、TMPを2.3モル部、TPAを47.2モル部、BenzAを6.5モル部とした以外は樹脂(a1-1)と同様の方法で樹脂(a1-2)を得た。樹脂(a1-2)のTgは61℃、水酸基価は3.0KOHmg/g、酸価は28.0KOHmg/g、数平均分子量は3400、重量平均分子量は9500、ピーク分子量7000であった。

【0102】

樹脂(a1-3)；

KB300を13.0モル部、TMPを6.5モル部、EGを30.3モル部、トリエチレングリコール(TEG)を4.3モル部、TPAを45.9モル部とした以外は樹脂(a1-1)と同様の方法で樹脂(a1-3)を得た。樹脂(a1-3)のTgは37℃、水酸基価は87.8KOHmg/g、酸価は12.8KOHmg/g、数平均分子量は1800、重量平均分子量は6300、ピーク分子量5000であった。

【0103】

樹脂(a1-4)；

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル4.2モル部、EG30.5モル部を仕込み、チタンラクトート(松本製薬工業株式会社製；オルガチックスTC-310)0.2質量部を添加して180~220℃で脱メタノールを行った後、ジエチレングリコール(DEG)13.7モル部、TEGを6.3モル部、TPA31.6モル部、イソフタル酸(IPA)13.7モル部を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら180~240℃で脱水縮重合し樹脂(a1-4)を得た。樹脂(a1-4)のTgは50℃、水酸基価は3.5KOHmg/g、酸価は2.8KOHmg/g、数平均分子量は2500、重量平均分子量は54000、ピーク分子量9800であった。

【0104】

樹脂(a2-1)；

窒素置換した5リットルフラスコにキシレン40.0質量部を仕込み、オイルバスにより加熱し還流下(内温138℃)においてスチレン78.0質量部とアクリル酸n-ブチル20.0質量部とグリシジルメタクリレート2.0質量部(全ビニル単量体の合計を100モル部とした時、2.6モル部に相当)とジ-tert-ブチルパーオキサイド0.5質量部を5時間かけて連続滴下した。その後、1時間反応を継続して重合後、内温を130℃に保ち、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.5質量部を添加し2時間反応させて重合を終了した。得られた樹脂を190℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤を除去し、樹脂(a2-1)を得た。樹脂(a2-1)のTgは57℃、数平均分子量は8500であった。

【0105】

樹脂(a2-2)；

窒素置換した5リットルフラスコにキシレン40.0質量部を仕込み、オイルバスにより加熱し還流下(内温138℃)においてスチレン75.0質量部とアクリル酸n-ブチル17.0質量部とグリシジルメタクリレート8.0質量部(全ビニル単量体の合計を100モル部とした時、10.2モル部に相当)とジ-tert-ブチルパーオキサイド0.5質量部を5時間かけて連続滴下した。その後、1時間反応を継続して重合後、内温を130℃に保ち、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.5質量部を添加し2時間反応させて重合を終了した。得られた樹脂を190℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤を除去し、樹脂(a2-2)を得た。樹脂(a2-2)のTgは61℃、数平均分子量は6000であった。

【0106】

樹脂(a3-1)；

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、ネオペンチルグリコール (NPG) 14.5モル部、EG 33.7モル部、TPA 33.7モル部、IPA 15.2モル部、Benz A 2.9モル部の比率で仕込み、チタンラクテート (松本製薬工業株式会社製; オルガチックス TC-310) をモノマー総重量に対して0.2質量%添加し、フラスコ内に窒素を導入しながら180~240℃で脱水縮重合し樹脂 (a3-1) を得た。該樹脂のT_gは57℃、水酸基価は2.4 KOHmg/g、酸価は25.4 KOHmg/g、数平均分子量は2600、重量平均分子量は6400、ピーク分子量6500であった。

【0107】

樹脂 (a3-2) ;

NPGを13.3モル部、EGを31.0モル部、TMPを2.3モル部、TPAを46.5モル部、Benz Aを7.0モル部の比率で仕込んだ以外は樹脂 (a3-1) と同様に、樹脂 (a3-2) を得た。樹脂 (a3-2) のT_gは54℃、水酸基価は5.0 KOHmg/g、酸価は26.0 KOHmg/g、数平均分子量は2600、重量平均分子量は10000、ピーク分子量は6300であった。

【0108】

樹脂 (a3-3) ;

NPGを13.6モル部、EGを31.7モル部、TEGを4.5モル部、TMPを3.6モル部、TPAを46.6モル部の比率で仕込んだ以外は樹脂 (a3-1) と同様に、樹脂 (a3-3) を得た。樹脂 (a3-3) のT_gは45℃、水酸基価は60.2 KOHmg/g、酸価は8.2 KOHmg/g、数平均分子量は3900、重量平均分子量は16400、ピーク分子量は8000であった。

【0109】

樹脂 (a3-4) ;

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル 1.4モル部、NPG 14.5モル部を仕込み、チタンラクテート (松本製薬工業株式会社製; オルガチックス TC-310) をモノマー総質量に対して0.2質量部を添加して180~220℃で脱メタノールを行った後、EG 33.7モル部、TPA 33.7モル部、IPA 13.7モル部、Benz A 2.9モル部を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら180~240℃で脱水縮重合し樹脂 (a3-4) を得た。樹脂 (a3-4) のT_gは56℃、水酸基価は2.5 KOHmg/g、酸価は30.0 KOHmg/g、数平均分子量は2300、重量平均分子量は6000、ピーク分子量6100であった。

【0110】

樹脂 (a3-5) ;

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル 4.8モル部、NPG 14.5モル部を仕込み、チタンラクテート (松本製薬工業株式会社製; オルガチックス TC-310) をモノマー総質量に対して0.2質量部を添加して180~220℃で脱メタノールを行った後、EG 33.7モル部、TPA 33.7モル部、IPA 10.4モル部、Benz A 2.9モル部を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら180~240℃で脱水縮重合し樹脂 (a3-5) を得た。樹脂 (a3-5) のT_gは63℃、水酸基価は1.5 KOHmg/g、酸価は32.0 KOHmg/g、数平均分子量は2100、重量平均分子量は5800、ピーク分子量5900であった。

【0111】

樹脂 (A1-1) ;

樹脂 (a1-1) ; 53質量部、樹脂 (a1-3) ; 17質量部、樹脂 (a1-4) ; 30質量部の混合物 (該混合物はスルホン酸基及び/又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.4モル%含む) を10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して

175℃で混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物にトリレンジイソシアネート (TDI) 4.1 質量部を供給して更に混練して樹脂 (A1-1) を得た。得られた樹脂の Tg は 55.5℃、THF 不溶分 6.8 質量%であり、IR により THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 5500 であった。

【0112】

樹脂 (A1-2) ;

樹脂 (a1-2) ; 53 質量部、樹脂 (a1-3) ; 17 質量部、樹脂 (a1-4) ; 30 質量部の混合物 (該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.4 モル%含む) を 10 kg/hr の流量で二軸混練機に供給して 175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物に TDI を 4.3 質量部を供給して、更に混練して樹脂 (A1-2) を得た。得られた樹脂の Tg は 58.5℃、THF 不溶分は 9.0 質量%であり、IR により THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 7100 であった。

【0113】

樹脂 (A1-3) ;

樹脂 (a1-1) ; 60 質量部、樹脂 (a1-3) ; 20 質量部、樹脂 (a1-4) ; 20 質量部の混合物 (該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.0 モル%含む) を 10 kg/hr の流量で二軸混練機に供給して 175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物に TDI を 3.9 質量部を供給して、更に混練して樹脂 (A1-3) を得た。得られた樹脂の Tg は 57.6℃、THF 不溶分は 4.3 質量%であり、IR により THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 5400 であった。

【0114】

樹脂 (A1-4) ;

樹脂 (a1-1) ; 45 質量部、樹脂 (a1-3) ; 15 質量部、樹脂 (a1-4) ; 40 質量部の混合物 (該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.9 モル%含む) を 10 kg/hr の流量で二軸混練機に供給して 175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物に TDI を 2.5 質量部を供給して、更に混練して樹脂 (A1-4) を得た。得られた樹脂の Tg は 53.6℃、THF 不溶分 3.5 質量%であり、IR により THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 5600 であった。

【0115】

樹脂 (A1-5) ;

樹脂 (a1-1) ; 70 質量部、樹脂 (a1-3) ; 30 質量部の混合物 (該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、0 モル%含む) を 10 kg/hr の流量で二軸混練機に供給して 175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物に TDI を 2.5 質量部を供給して、更に混練して樹脂 (A1-5) を得た。得られた樹脂の Tg は 54.4℃、THF 不溶分 3.0 質量%であり、IR により THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 5300 であった。

【0116】

樹脂 (A2-1) ;

樹脂 (a1-1) ; 53 質量部、樹脂 (a1-3) ; 14 質量部、樹脂 (a1-4) ; 30 質量部の混合物 (該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.5 モル%含む) に対し樹脂 (a2-1) ; 3 質量部を添加した混

合物を10kg/hの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを4.3質量部を供給して、更に混練して樹脂(A2-1)(ビニル共重合体を3質量%含む)を得た。得られた樹脂のTgは56.0℃、THF不溶分7.1質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5400であった。

【0117】

樹脂(A2-2)；

樹脂(a1-1)；51質量部、樹脂(a1-3)；14質量部、樹脂(a1-4)；29質量部の混合物(該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.5モル%含む)に対し樹脂(a2-1)；6質量部を添加した混合物を10kg/hの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを4.3質量部を供給して、更に混練して樹脂(A2-2)(ビニル共重合体を6質量%含む)を得た。得られた樹脂のTgは56.3℃、THF不溶分7.4質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5500であった。

【0118】

樹脂(A2-3)；

樹脂(a1-1)；53質量部、樹脂(a1-3)；14質量部、樹脂(a1-4)；30質量部の混合物(該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.5モル%含む)に対し樹脂(a2-2)；3質量部を添加した混合物を10kg/hの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを4.3質量部を供給して、更に混練して樹脂(A2-3)(ビニル共重合体を3質量%含む)を得た。得られた樹脂のTgは55.8℃、THF不溶分7.9質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5500であった。

【0119】

樹脂(A2-4)；

樹脂(a3-1)；53質量部、樹脂(a3-3)；14質量部、樹脂(a3-5)；30質量部の混合物(該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.5モル%含む)に対し樹脂(a2-1)；3質量部を添加した混合物を10kg/hの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを2.1質量部を供給して、更に混練して樹脂(A2-4)(ビニル共重合体を3質量%含む)を得た。得られた樹脂のTgは61.0℃、THF不溶分7.1質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6200であった。

【0120】

樹脂(A3-1)；

樹脂(a3-1)；53質量部、樹脂(a3-3)；17質量部、樹脂(a1-4)；30質量部の混合物(該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.2モル%含む)を10kg/hの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを2.1質量部を供給して、更に混練して樹脂(A3-1)(式1で表わされる構造及び錫は含まない)を得た。得られた

樹脂のT_gは61.0℃、THF不溶分7.0質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6700であった。

【0121】

樹脂(A3-2)；

樹脂(a3-1)；53質量部、樹脂(a3-3)；17質量部、樹脂(a3-5)；30質量部の混合物（該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.4モル%含む）を10kg/h_rの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを2.1質量部を供給して、更に混練して樹脂(A3-2)（式1で表わされる構造及び錫は含まない）を得た。得られた樹脂のT_gは60.5℃、THF不溶分7.4質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6100であった。

【0122】

樹脂(A3-3)；

樹脂(a3-2)；53質量部、樹脂(a3-3)；17質量部、樹脂(a3-5)；30質量部の混合物（該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.4モル%含む）を10kg/h_rの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを2.1質量部を供給して、更に混練して樹脂(A3-3)（式1で表わされる構造及び錫は含まない）を得た。得られた樹脂のT_gは60.5℃、THF不溶分7.4質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6100であった。

【0123】

樹脂(A3-4)；

樹脂(a3-4)；75質量部、樹脂(a3-3)；25質量部の混合物（該混合物はスルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位をポリエステルを構成する多価カルボン酸由来の構造単位と多価アルコール由来の構造単位の合計中、1.1モル%含む）を10kg/h_rの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にTDIを2.1質量部を供給して、更に混練して樹脂(A3-4)（式1で表わされる構造及び錫は含まない）を得た。得られた樹脂のT_gは55.5℃、THF不溶分10.0質量%であり、IRによりTHF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6000であった。

【0124】

実施例1

樹脂(A1-1)；100質量部を二軸混練機PCM30-41.5（株式会社池貝製）に3.6kg/h_rで供給し、140℃で熔融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を960g/h_rで連続的に供給してトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径(D₅₀)は0.32μm、D₉₀/D₁₀=2.1であり、THF不溶分を5.0質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5500であった。この分散系のトナー用樹脂微粒子の比率を30質量%となるように調整した。

【0125】

精製カルナバワックス1号粉末（日本ワックス株式会社製）20.0質量部、ネオペレックスF-25（花王社製）2.0質量部、イオン交換水78.0質量部を140℃に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで560×10⁵N/m²の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤分散液を得た。この離型剤分散液の体積50%平均粒径は0.12μmであった

。また、カーボンブラックREGAL330R（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製）20.0質量部、ネオペレックスF-25（花王社製）5.0質量部、イオン交換水75.0質量部を混合し、本田電子（株）製超音波洗浄機W-113にて発振周波数28kHzで10分間分散して着色剤分散液を得た。この着色剤分散液の体積50%平均粒径は0.15 μ mであった。

【0126】

トナー用樹脂微粒子を含む分散系310質量部、着色剤分散液20質量部、離型剤分散液20質量部と0.75重量%水酸化ナトリウム水溶液500gをステンレスフラスコに入れCLEARMIX（エムテック株式会社製）にて30℃、5000rpmにて30分攪拌混合した後、65℃、8000rpmで所定の粒径になるまで会合せしめた。その後、蒸留水800質量部を添加し85℃で4時間保持して熱融着させ、室温に冷却後、0.5質量%の塩化カルシウム水溶液50質量部添加した後、濾過、洗浄、乾燥を行った。得られた固形分100質量部に対し疎水性シリカ（エアロジルR972 日本エアロジル社製）0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は4.7 μ mであった。

【0127】

このトナーの定着性、耐オフセット性を判定し、更に熱ローラの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性、帯電性を判定した。それらの結果を実施例1～8については表1に、実施例9～13及び比較例1、2については表2に示す。

【0128】

実施例2

樹脂（A1-1）の代わりに樹脂（A1-2）を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径（D50）は0.25 μ m、D90/D10=2.3であり、THF不溶分を7.0質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は7000であった。この分散系を用いて実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は5.0 μ mであった。

【0129】

実施例3

樹脂（A1-1）の代わりに樹脂（A1-3）を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径（D50）は0.49 μ m、D90/D10=3.0であり、THF不溶分を2.8質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5400であった。この分散系を用いて実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は6.3 μ mであった。

【0130】

実施例4

樹脂（A1-1）の代わりに樹脂（A1-4）を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径（D50）は0.24 μ m、D90/D10=2.1であり、THF不溶分を2.0質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5500であった。この分散系を用いて実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は4.9 μ mであった。

【0131】

実施例5

樹脂（A1-1）の代わりに樹脂（A2-1）を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径（D50）は0.30 μ m、D90/D10=1.5であり、THF不溶分を5.2質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF可溶分のピーク分子量は5500であった。この

分散系を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $4.7\ \mu\text{m}$ であった。

【0132】

実施例 6

樹脂 (A1-1) の代わりに樹脂 (A2-2) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積 50% 粒子径 (D_{50}) は $0.35\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.6$ であり、THF 不溶分を 5.8 質量部含み、THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 5500 であった。この分散系を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $5.5\ \mu\text{m}$ であった。

【0133】

実施例 7

樹脂 (A1-1) の代わりに樹脂 (A2-3) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積 50% 粒子径は $0.31\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.5$ であり、THF 不溶分を 6.0 質量部含み、THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 5500 であった。この分散系を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $5.0\ \mu\text{m}$ であった。

【0134】

実施例 8

樹脂 (A1-1) の代わりに樹脂 (A2-4) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積 50% 粒子径は $0.32\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.5$ であり、THF 不溶分を 5.3 質量部含み、THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 6100 であった。この分散系を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $4.8\ \mu\text{m}$ であった。

【0135】

実施例 9

樹脂 (A1-1) の代わりに樹脂 (A3-1) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系 (式 1 で表わされる構造及び錫は含まない) を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積 50% 粒子径は $0.32\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.5$ であり、THF 不溶分を 5.3 質量部含み、THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、且つ樹脂中にビニル共重合体が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 6100 であった。この分散系を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $4.8\ \mu\text{m}$ であった。

【0136】

実施例 10

樹脂 (A1-1) の代わりに樹脂 (A3-1) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系 (式 1 で表わされる構造及び錫は含まない) を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積 50% 粒子径は $0.31\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=2.0$ であり、THF 不溶分を 5.3 質量部含み、THF 不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF 可溶分のピーク分子量は 6700 であった。この分散系を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $4.9\ \mu\text{m}$ であった。

【0137】

実施例 11

樹脂 (A1-1) の代わりに樹脂 (A3-2) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてト

ナー用樹脂微粒子と水からなる分散系（式1で表わされる構造及び錫は含まない）を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径は $0.29\mu\text{m}$ 、 $D90/D10=2.0$ であり、THF不溶分を5.9質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6100であった。この分散系を用いて実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は $4.7\mu\text{m}$ であった。

【0138】

実施例12

樹脂（A1-1）の代わりに樹脂（A3-3）を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系（式1で表わされる構造及び錫は含まない）を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径は $0.29\mu\text{m}$ 、 $D90/D10=2.0$ であり、THF不溶分を5.8質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6000であった。この分散系を用いて実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は $4.8\mu\text{m}$ であった。

【0139】

実施例13

樹脂（A1-1）の代わりに樹脂（A3-4）（式1で表わされる構造及び錫は含まない）を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー用樹脂微粒子と水からなる分散系を得た。得られたトナー用樹脂微粒子の体積50%粒子径は $0.40\mu\text{m}$ 、 $D90/D10=2.5$ であり、THF不溶分を7.9質量部含み、THF不溶成分中に多価イソシアネート由来構造が確認され、THF可溶分のピーク分子量は6000であった。この分散系を用いて実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0140】

比較例1

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、イオン交換水47.6質量部、スチレン37.0質量部、n-ブチルアクリレート3.0質量部、アクリル酸0.6質量部、ドデカンチオール2.4質量部、4臭化炭素0.4質量部、ネオペックスF-25（花王社製）4.0質量部をフラスコに投入し、フラスコ中で分散、乳化し10分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム0.4質量部を溶解したイオン交換水5.0質量部を投入し、窒素置換を行った。フラスコを攪拌しながら70℃にて、5時間乳化重合を行った。これにより、体積50%平均粒径 0.16nm 、 $T_g 59^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量12000のスチレン系樹脂分散液1を得た。

【0141】

また、5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、イオン交換水50.2質量部、スチレン28.0質量部、n-ブチルアクリレート12.0質量部、アクリル酸0.8質量部、ネオペレックスF-25（花王社製）4.0質量部をフラスコに投入し、フラスコ中で分散、乳化し10分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム0.3質量部を溶解したイオン交換水5.0質量部を投入し、窒素置換をおこなった。フラスコを攪拌しながら70℃にて、5時間乳化重合を行った。これにより、体積50%平均粒径 105nm 、 $T_g 53^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量55万のスチレン系樹脂分散液2を得た。

【0142】

また、精製カルナバワックス1号粉末（日本ワックス株式会社製）20.0質量部、ネオペレックスF-25（花王社製）2.0質量部、イオン交換水78.0質量部を140℃に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560\times 10^5\text{N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤分散液を得た。この離型剤分散液の体積50%平均粒径は $0.12\mu\text{m}$ であった。また、カーボンブラックREGAL330R（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製）20.0質量部、ネオペレックスF-25（花王社製）5.0質量部、イオン交換水75.0質量部を混合し、本田電子（株）製超音波洗浄機W-113にて発振周

波数 28 kHz で 10 分間分散して着色剤分散液を得た。この着色剤分散液の体積 50 % 平均粒径は 0.15 μm であった。

【0143】

上記のスチレン系樹脂分散液 1 を 180 g、スチレン系樹脂分散液 2 を 80 g、着色剤分散液 30 g、離型剤分散液 30 g、サニゾール B50 (花王社製) 1.5 g を丸型フラスコ中でホモミキサーで混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 50℃ まで加熱した。50℃ で 1 時間保持した。その後、ここにネオベックス F-259.0 g を追加した後、フラスコを密閉して、攪拌を継続しながら 105℃ まで加熱し、3 時間保持した。室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分 100 質量部に対し疎水性シリカ (エアロジル R972 日本エアロジル社製) 0.1 質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積 50 % 平均粒径は 6.1 μm であった。このトナーの定着性、耐オフセット性を判定し、更に熱ローラの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性、帯電性を判定した。

【0144】

比較例 2

カーボンブラック REGAL330R (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製) 15 質量部、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン (東レ・ダウコーニング・シリコン社製) 3.5 質量部、ジエチルエーテル 81.5 質量部の混合物をボールミルにて 5 時間分散した後、50℃ で減圧して脱溶剤し、カーボンブラックの前処理を行った。このカーボンブラック 4 質量部と、樹脂 A1-5 を 92 質量部と、精製カルナバワックス 1 号粉末 (日本ワックス株式会社製) 4 質量部とジエチルエーテル 150 質量部とジクロロメタン 150 質量部をボールミルで 24 時間分散した。ステンレスフラスコにアラビアゴム 2 % 水溶液 500 質量部入れ CLEARMIX (エムテック株式会社製) にて攪拌しながら上記分散液 50 質量部をゆっくり投入して 8000 rpm で 8 分間混合分散した。この分散液を 2000 質量部の蒸留水に入れ、75℃ で 8 時間スリーワンモーターで攪拌した後、95℃ で 1 時間した。これに蒸留水 1000 質量部入れ、室温まで冷却し、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分 100 質量部に対し疎水性シリカ (エアロジル R972 日本エアロジル社製) 0.1 質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積 50 % 平均粒径は 6.5 μm であった。このトナーの定着性、耐オフセット性を判定し、更に熱ローラの汚染性の程度を調べた。また、クリーニング性、保存性、帯電性を判定した。

【0145】

【表 1】

表 1

実施例 / 比較例 No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
定着性	1	1	1	1	1	1	1	1
耐オフセット性	1	1	1	1	1	1	1	1
クリーニング性	1	1	1	1	1	1	1	1
保存性	1	1	1	1	1	1	1	1
帯電性能	1	1	1	1	1	1	1	1

【0146】

【表 2】

表 2

実施例 / 比較例 No.	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2
定着性	1	1	1	1	1	2	1
耐オフセット性	1	1	1	1	1	3	1
クリーニング性	1	1	1	1	1	1	3
保存性	1	1	1	1	1	1	3
帯電性能	1	1	1	1	1	1	2

【0147】

本発明のトナー用樹脂微粒子及び該樹脂微粒子を会合、融着することにより得られるトナーは優れた定着性、耐オフセット性、クリーニング性、保存性、帯電性能を有することを確認した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

粒径、粒形が揃い、小粒径に対応することが出来、樹脂設計の自由度が高いトナーを製造する方法を提供すること。特に、架橋樹脂、架橋ポリエステル樹脂でも粒形や粒径の揃ったトナーを製造する方法を提供すること。

【解決手段】

スルホン酸基及び／又はスルホン酸金属塩基を有する構造単位を有し、且つテトラヒドロフラン（THF）不溶分を有するポリエステル系樹脂を水の存在下で熔融混合して得られる、水にトナー用樹脂微粒子が分散した分散系を得る。次いで、該トナー用樹脂微粒子の会合体を形成し、更に必要に応じて熱融着、洗浄、乾燥を行ってトナーを得る。

特願 2 0 0 4 - 2 2 6 2 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7] .

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社